

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

19.07.00

JP00/4838

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月19日

REC'D 03 OCT 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第204033号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

新日本理化株式会社

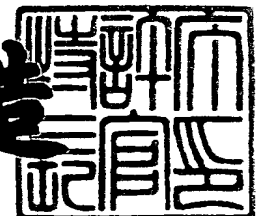
4

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3073406

【書類名】 特許願

【整理番号】 9914

【提出日】 平成11年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 川原 康行

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 高橋 孝司

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 滝井 真希子

【特許出願人】

 【識別番号】 000191250

 【氏名又は名称】 新日本理化株式会社

 【代表者】 藤田 淳

 【電話番号】 075-611-2201

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 036526

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

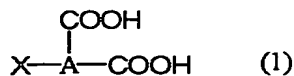
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂環族ジカルボン酸ジエステルの体積固有抵抗率の改善方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)



【式中、A はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、X は水素原子またはメチル基を表わす。】

で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物、若しくは一般式 (2) で表される脂環族ジカルボン酸の低級アルキルエステルと、炭素数 3 ～ 18 の脂肪族一価アルコールとを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下でエステル化若しくはエステル交換して得られる一般式 (2)



【式中、A 及び X 前記に同じである。R¹、R² は同一又は異なって、炭素数 3 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状のアルキル基または炭素数 2 ～ 18 の直鎖状のアルケニル基を表す。】

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを冷凍機用潤滑油として用いることを特徴とする、潤滑油の体積固有抵抗率を向上させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷凍機用潤滑油に関するものであり、更に詳しくは、ハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いるカーエアコン、冷凍冷蔵庫、ルームエアコン或いは産業用大型冷凍機等の圧縮機の潤滑油（以下冷凍機油と略す）として用いる特定の品質を有する脂環族ジカルボン酸ジエステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、オゾン層の破壊及び地球温暖化の問題から、クロロフルオロカーボン（CFC）であるR11、R12やハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）であるR22などから、ハイドロフルオロカーボン（HFC）であるHFC-134a等への代替冷媒化が進められている。そしてHFC用冷凍機油としてポリオールエステル（特開平3-128991号、特開平3-200895号など）、ポリビニルエーテル（特開平6-128578号など）或いはポリアルキレングリコール（特開平2-242888号、特開平-33193号など）などの含酸素系合成油が用いられるようになった。一方、新しいタイプのエステルとして脂環族ジカルボン酸エステルが、WO9721792号において、良好な加水分解安定性を有し、金属加工油や冷凍機油に使用可能であることが開示されている。

【0003】

ところが最近では、地球温暖化の問題意識の高まりから、温暖化物質である二酸化炭素の排出量を削減するため、各種冷凍機においても省エネルギーに対応した高効率機器の開発が進められている。また一方で、冷媒として使用する代替フロンが温暖化物質の一つであるため、冷媒自身の使用量を低減することが望まれている。高効率化及び冷媒低減の解決の方法として、例えば、機器のコンパクト化が挙げられる。しかしながらコンパクト化に伴い潤滑油の使用条件はますます過酷になっているため、加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性、潤滑性などの性能について、従来の冷凍機油が有する以上の性能が必要とされてきているが、より高いレベルでの要求性能を満たすには到っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そのため、冷凍機油に用いるのに適した体積固有抵抗率の高い脂環族ジカルボン酸エステルを提供することが必要となっている。

【0005】

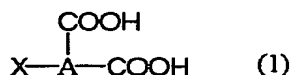
【発明が解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、脂環族ジカルボン酸ジエステルを提供するにあたり、製造方法として特定の触媒を用いたエステル化若

しくはエステル交換反応により得られたものが、体積固有抵抗率が高く、更には熱安定性に優れ、冷凍機油として用いるのに望ましいことを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、一般式(1)



[式中、Aはシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子またはメチル基を表わす。]

で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物、若しくは一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸の低級アルキルエステルと、炭素数3～18の脂肪族一価アルコールとを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下でエステル化若しくはエステル交換して得られる一般式(2)



[式中、A及びX前記に同じである。R¹、R²は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基または炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基を表す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを冷凍機用潤滑油として用いることを特徴とする、潤滑油の体積固有抵抗率を向上させる方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本エステルは、所定の酸成分とアルコール成分とを常法に従って、好ましくは窒素等の不活性化ガス雰囲気下において、無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下で加熱攪拌しながらエステル化する方法である。

【0008】

エステル化に用いる酸成分としては、一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸であり、具体的にはシクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボ

ン酸、メチル置換基を有するシクロヘキサンジカルボン酸、メチル置換基を有するシクロヘキセンジカルボン酸が例示され、更にそれらの無水物若しくは低級アルキルエステルを用いてもよく、又、その1種または2種以上の化合物を混合して用いることができる。各々のカルボキシル基の置換位置は、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環のいずれでもよく、特に限定されるものではない。また、シクロヘキセンジカルボン酸において二重結合の位置は、カルボキシル基に対していずれでもよく、特に限定されるものではない。なかでも加水分解安定性の面では、シクロヘキサン環及びシクロヘキセン環の1, 2位にカルボキシル基を有するものが好ましく、またシクロヘキセン環の場合は1, 2位のカルボキシル基に対して、4位に二重結合が存在するものが好ましい。

【0009】

より具体的な一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸が例示され、それらの無水物、又は前記ジカルボン酸の炭素数1~4の低級アルキルエステルも使用可能である。

【0010】

エステル化においては上記酸を単独で用いることが可能であり、また、2種以上の酸を用いてエステル化することも可能である。

【0011】

エステル化に用いるアルコール成分としては炭素数1~18の脂肪族一価アルコールであり、具体的には炭素数3~18の分岐状アルコール、炭素数3~10のシクロアルコールまたは炭素数1~18の直鎖状アルコールが挙げられる。

【0012】

より具体的な分岐状アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサ

ノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソドデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソペンタデカノール、イソヘキサデカノール、イソオクタデカノール等が例示される。

【0013】

また、シクロアルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が例示される。

【0014】

さらに、直鎖状アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペンタデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール等が例示される。

【0015】

上記アルコールの中でも炭素数3～11のアルコール成分が好ましい。炭素数が3未満のアルコールを用いたエステルでは潤滑性に劣る傾向がみられ、炭素数が11を越えるアルコールを用いたエステルでは冷媒との相溶性に劣る傾向がみられる。

【0016】

アルコール成分としては、上記アルコールを単独でエステル化反応に供することが可能であり、また、2種以上のアルコールを混合して用いることも可能である。

【0017】

エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば、酸成分1当量に対して1～1.5当量、好ましくは1.05当量～1.2当量程度用いられる。

【0018】

エステル化反応に用いる非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒とは、その触媒の

構成元素中に硫黄元素若しくはリン元素を含有しない触媒のことであり、具体的には、硫黄元素若しくはリン元素を含有しないルイス酸類又はアルカリ金属類等が例示される。より具体的には、ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体、鉛誘導体、亜鉛誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が例示され、これらの1種又は2種以上を併用することが可能である。これらの触媒は、構成元素以外の不純物としても硫黄元素又はリン元素を含有しないものが好ましい。

【0019】

その中でも、炭素数3～8のテトラアルキルチタネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数1～4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3～12の脂肪酸スズ、酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムが特に好ましい。その使用量は、例えば、エステル合成原料である酸成分およびアルコール成分の総重量に対して0.05重量%～1重量%程度用いられる。

【0020】

エステル化温度としては、100℃～230℃が例示され、通常、3時間～30時間で反応は完結する。

【0021】

エステル化においては、反応により生成する水の留出を促進するために、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの水同伴剤を使用することが可能である。

【0022】

また、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒（水同伴剤）の酸化劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下、又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。

【0023】

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下または常圧下にて留去する。引き続き、必要に応じて液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理などの吸着精製等により生成エステルを精製する。

【0024】

一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルとしては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、4-

シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-プロピル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ブチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ノニル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-デシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ドデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-デシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ドデシル)、4-メチル-1,

2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-デシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ドデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (

n-オクチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-デシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ドデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソトリデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソペンタデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソオクタデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカ

ルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソトリデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソペンタデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソオクタデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソトリデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソペンタデシル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソオクタデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソトリデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソペンタデシル、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソオクタデシル、3-メチル-4-シク

ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソトリデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソペンタデシル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソオクタデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソトリデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソペンタデシル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソオクタデシルなどが例示される。

【0025】

特に好ましい脂環族ジカルボン酸ジエステルとしては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシ

ル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシルが挙げられる。

【0026】

脂環族ジカルボン酸ジエステルは、エステル基の位置異性体が存在する。例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エステルでは2つのエステル基がエカトリアル位、アキシアル位のいずれに位置するかにより異性体となる。すなわち、2つのエステル基がそれぞれエカトリアル位、アキシアル位にある場合はシス体、2つのエステル基がともにエカトリアル位、若しくはアキシアル位にある場合はトランス体である。冷凍機油の用途に対しては、いずれの異性体も使用が可能である。

【0027】

また、脂環族ジカルボン酸ジエステル中に水が存在すると体積固有抵抗率が低下する傾向がある。また、エステルは自身の構造上の特徴から、水が混在した場合に非常に加水分解を受けやすいという性質を持っており、発生した酸が体積固有抵抗率に影響を及ぼすことがある。そのため、十分な脱水処理により水分除去を行ってもよい。

【0028】

冷凍機システムにおいては圧縮機の作動中の摩擦により、非常に高温な条件にさらされることがわかっている。そのため、冷凍機油では熱安定性が重要であり、高温に曝された場合の安定性が重要である。また、冷凍機作動中に漏電による事故が発生しないように電気絶縁性も重要視される。ここで熱安定性についてはエステルを加熱処理後の酸価の上昇が小さいほど良好であることを示す。電気絶縁性については、エステルの体積固有抵抗率が高いものほど良好であることを示す。

【0029】

本発明の製造方法によって得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルは、体積固

有抵抗率が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有し、従来公知の製造方法の中でも非常に良好である。例えば、p-トルエンスルホン酸を触媒として用いて製造した脂環族ジカルボン酸ジエステル（4-シクロヘキセンジカルボン酸ジブチル）の体積固有抵抗率が 3.9×10^{10} に対して、本発明の非硫黄、非リン系触媒である、水酸化スズを用いて製造した4-シクロヘキセンジカルボン酸ジブチルの体積固有抵抗率は 2.2×10^{11} であり、5倍以上の体積固有抵抗率の向上が見られる。また、加熱による酸価の上昇も少なく熱安定性が良好である。

【0030】

【実施例】

以下、実施例および比較例に基いて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例等における潤滑油の特性は次の方法により評価した。

【0031】

〔動粘度〕

ウペローデ粘度計を用いて J I S-K-2283 に準拠して測定する。

【0032】

〔酸価〕

J I S-K-2501 に準拠して測定する。

【0033】

〔電気絶縁性試験〕

体積固有抵抗率を J I S-C-2101 に準拠して 25℃ にて測定する。

【0034】

〔熱安定性試験〕

内径 53 mm、高さ 56 mm のピーカーに長さ 4 cm の鉄、銅およびアルミニウムの針金を入れ、試料エステルを 40 g 秤りとり。オープンに入れて 175℃ で 15 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、酸価を測定する。試験前後で酸価の上昇が少ないほど熱安定性が高い。

【0035】

実施例 1

攪拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた 4 ツロフラスコに 4-シクロ

ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1 モル）、イソブタノール162.8 g（2.2 モル）、キシレンを仕込み、水酸化スズの存在下、減圧にて徐々に220℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約21時間行った。反応後、過剰のイソブタノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで活性アルミナ処理を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル269 gを得た。得られたエステルの酸価および動粘度を第1表に示す。

【0036】

第1表. エステルの性状

実施例	エステル名	酸価 [mgKOH/g]	動粘度 40℃	動粘度 [mgKOH/g] 100℃
1	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	8.2	2.0
2	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	17.4	3.3
3	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル	0.01	21.0	4.0
4	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.2	4.8
5	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル	0.01	29.4	4.7
6	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	18.4	3.4
7	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.9	4.8

【0037】

実施例 2

実施例 1 と同様の方法で 2-エチルヘキサノールを用い、酸化スズの存在下、エステル化反応を 230℃ で 8 時間行い、活性炭処理を行うことにより、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

【0038】

実施例 3

実施例 1 と同様の方法でイソノナノールを用い、テトライソプロピルチタネートの存在下、エステル化反応を 200℃ で 9 時間行い、活性白土処理を行うことにより、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニルを得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

【0039】

実施例 4

実施例 1 と同様の方法で 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

【0040】

実施例 5

実施例 1 と同様の方法でイソデカノールを用い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシルを得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

【0041】

実施例 6

実施例 1 と同様の方法で 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより得られた 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物を水添することにより調整した）、2-エチルヘキサノールを用い、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

【0042】

実施例 7

実施例 6 と同様の方法で 3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。

【0043】

比較例 1

実施例 1 と同様の装置に 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調整した) 152.1 g (1 モル)、イソブタノール 162.8 g (2.2 モル)、トルエンを仕込み、p-トルエンスルホン酸触媒 (0.4 重量%) の存在下、減圧下にて 150℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約 8 時間行った。反応後、過剰のイソブタノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで活性炭処理を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル 260 g を得た。酸価および動粘度を第 2 表に示す。

【0044】

第2表. エステルの性状

比較例	エステル名	酸価 [mgKOH/g]	動粘度	
			40℃	100℃
1	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	9.0	2.1
2	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	17.4	3.3

【 0 0 4 5 】

比較例 2

比較例 1 と同様の方法でリン酸触媒 (0. 3 w t %) の存在下、2-エチルヘキサノールを用い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル) を得た。酸価および動粘度を第 2 表に示す。

【 0 0 4 6 】

試験例 1

実施例 1 ~ 7、及び比較例 1、2 のエステルの電気絶縁性を評価した。結果を第 3 表に示す。

【 0 0 4 7 】

第 3 表. 電気絶縁性及び熱安定性

サンプル	体積固有抵抗値 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	熱安定性 (酸価上昇値, mgKOH/g)
実施例 1 のエステル	$2. 2 \times 10^{11}$	0. 7 5
実施例 2 のエステル	$2. 0 \times 10^{11}$	0. 6 8
実施例 3 のエステル	$1. 5 \times 10^{13}$	0. 6 3
実施例 4 のエステル	$7. 6 \times 10^{12}$	0. 5 5
実施例 5 のエステル	$8. 8 \times 10^{12}$	0. 8 1
実施例 6 のエステル	$4. 0 \times 10^{12}$	0. 9 2
実施例 7 のエステル	$8. 2 \times 10^{12}$	0. 8 8
比較例 1 のエステル	$3. 9 \times 10^{10}$	2. 9 9
比較例 2 のエステル	$3. 1 \times 10^{10}$	3. 1 6

【 0 0 4 8 】

試験例 2

実施例 1 ~ 7、及び比較例 1、2 のエステルの熱安定性を評価した。結果を第 3 表に示す。

【 0 0 4 9 】

実施例 1 ~ 7 から明らかなように、本発明の製造方法により得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルは、電気絶縁性、熱安定性が良好であるため冷凍機油とし

て用いるのに適していることが明らかである。これに対し、比較例 1、2 に示すように、硫黄系又はリン系触媒を使用して得られたエステルは、熱安定性において酸価の上昇が大きく、電気絶縁性においても体積固有抵抗率が低い値を示す。

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、体積固有抵抗率が高く、熱安定性に優れ、冷凍機油として用いるのに望ましい脂環族ジカルボン酸エステルが提供できる。

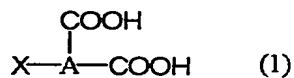
特許出願人 新日本理化株式会社

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 冷凍機油に用いるのに適した体積固有抵抗率の高い脂環族ジカルボン酸エステルを提供する。

【構成】 一般式 (1)



〔式中、A 及び X は明細書に記載のとおりである。〕

で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物、若しくは一般式 (2) で表される脂環族ジカルボン酸の低級アルキルエステルと、炭素数 3 ～ 18 の脂肪族一価アルコールとを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下でエステル化若しくはエステル交換して得られる一般式 (2)



〔式中、A、X、R¹ 及び R² は明細書に記載のとおりである。〕

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを冷凍機用潤滑油として用いることを特徴とする。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000191250]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
氏 名	新日本理化株式会社